

041305

(12)特許協力条約に基づいて公開された国際出願

10/510978

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局(43) 国際公開日
2003 年 10 月 23 日 (23.10.2003)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 03/087950 A1

- (51) 国際特許分類: G03G 9/087
- (21) 国際出願番号: PCT/JP03/04558
- (22) 国際出願日: 2003 年 4 月 10 日 (10.04.2003)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願2002-111618 2002 年 4 月 15 日 (15.04.2002) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 株式会社巴川製紙所 (TOMOEGAWA PAPER CO., LTD.) [JP/JP]; 〒104-8335 東京都中央区京橋一丁目5番15号 Tokyo (JP). ティコナ・ゲゼルシャフト・ミット・ベシュレンクテル・ハフツング (TICONA GMBH) [DE/DE]; D-65451 ケルスタバッハプロフェサー・シュタウディンガー・シュトラッセ Kelsterbach (DE).
- (72) 発明者; および
(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 原田 義昭 (HARADA, Yoshiaki) [JP/JP]; 〒421-0192 静岡県静岡市用宗巴町3番1号 株式会社巴川製紙所 化成品事業部内 Shizuoka (JP). 中村 徹 (NAKAMURA, Toru) [JP/JP]; 〒270-1164 千葉県我孫子市つくし野三丁目13-201 Chiba (JP).
- (74) 代理人: 末成 幹生 (SUENARI, Mikio); 〒104-0031 東京都中央区京橋一丁目6番13号 アサコ京橋ビル 3階 Tokyo (JP).
- (81) 指定国 (国内): CA, CN, KR, US.
- (84) 指定国 (広域): ヨーロッパ特許 (BE, DE, FR, GB, IT, NL).
- 添付公開書類:
— 国際調査報告書
- 2文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

(54) Title: TONER FOR DEVELOPING ELECTROSTATIC CHARGE IMAGE

(54) 発明の名称: 静電荷像現像用トナー

(57) Abstract: A toner for developing an electrostatic charge image that exhibits high fixability at low temperature so as to realize satisfactory fixing characteristics even with less energy, that exhibits high stress resistance so as to be free from blade fusion, and that is excellent in environment resisting characteristics. In particular, a toner for developing an electrostatic charge image, comprising at least a binder resin, a colorant and a charging controller, wherein a low-molecular-weight polymer having a functional group is used at least as the charging controller and a cycloolefin copolymer resin is used at least as the binder resin.

(57) 要約: 良好な低温定着性により、少ないエネルギーでも十分な定着特性を示すことができ、かつ、高い耐ストレス性により、ブレード融着を引き起こすことがなく、さらに、耐環境特性も良好な静電荷像現像用トナー。少なくとも結着樹脂と、着色剤と、帯電制御剤を含有する静電荷像現像用トナーにおいて、少なくとも帯電制御剤として官能基を有する低分子量ポリマーを用い、少なくとも結着樹脂としてシクロオレフィン共重合体樹脂を用いる。

WO 03/087950 A1

明 細 書

静電荷像現像用トナー

技術分野

本発明は、電子写真技術を用いた複写機、プリンター、ファックス等の画像形成装置に適用され、特に、熱ロール定着方式が採用されている画像形成装置に好適に用いられる静電荷像現像用トナーに関するものである。

背景技術

電子写真技術を用いた画像形成装置の現像に適用される乾式現像剤は、トナーとフェライト粉、鉄粉、ガラスビーズ等からなるキャリアとが混合された二成分系現像剤、トナー自身に磁性粉末を担持させた磁性一成分系現像剤、または磁力を利用しない非磁性一成分系現像剤とに概ね分けられる。これらの現像剤に用いられるトナーは、結着樹脂および着色剤を主成分としており、他に、記録シートへの低温定着性および定着ロールとの離型性を良好にするためのワックスや、極性（正帯電か負帯電）を付与するための帯電制御剤等が添加される。トナーはこれら材料が所定の配合で混合された後、溶融混練、粉碎、分級等の工程を経て粉体に製造され、最後に、流動性、帯電性、クリーニング性および保存性等の制御のために、シリカ、酸化チタン、アルミナおよび各種の樹脂微粒子等の外添剤による表面処理が施され、最終的に現像剤として供される。

近年、上記のような画像形成装置においては、多機能化、印刷機と複写機との境に位置するいわゆるグレーエリアへの普及を目的とした高速化とともに、小型化、コストダウンを主な目的とした低エネルギー化（消費電力の削減）が望まれている。これに伴い、熱ロール定着方式に代表される定着機構の簡素化、低エネルギー化が求められると同時に、トナーに対しても、上記のような定着機構に適応し、かつ印字速度の高速化や現像剤のロングライフ化にも適応した特性が求められている。したがって、トナーには、少ないエネルギーによる良好な定着特性と、帯電ブレードへの融着特性等の耐ストレス性の向上という相反する特性を両

立することが求められている。

このような要求に対しては、従来、主にスチレンーアクリル系樹脂を結着樹脂としたトナーが用いられている。ところが、スチレンーアクリル系樹脂からなるトナーでは、定着特性を容易に向上させることができるものの、この定着特性を求めると樹脂自体の強度が低下して、スリーブ等による摩擦によってトナーが粉碎され易いという耐ストレス性に対する問題があった。そこで、この不十分な耐ストレス性を補うために、ポリエステル系樹脂が広く使用されている。しかしながら、このポリエステル系樹脂からなるトナーでは、低温低湿環境下における帯電量変化が大きく、この帯電量の上昇に伴いスリーブ上のトナー層厚が増加してしまい、その結果として、現像量過多や地カブリの発生といった問題を引き起こすこととなり、満足いく品質が得られていないのが現状である。

発明の開示

本発明は、このような問題点を解決するためになされたもので、良好な低温定着性により、少ないエネルギーでも十分な定着特性を示すことができ、かつ、高い耐ストレス性により、ブレード融着等を引き起こすことがなく、さらに、低温低湿における耐環境特性も良好な静電荷像現像用トナーを提供することを目的とする。

本発明の静電荷像現像用トナーは、少なくとも結着樹脂と、着色剤と、帯電制御剤を含有する静電荷像現像用トナーにおいて、少なくとも前記帯電制御剤が官能基を有する低分子量ポリマーであり、少なくとも前記結着樹脂がシクロオレフィン共重合体樹脂であることを特徴としている。

本発明の静電荷像現像用トナーによれば、少なくとも結着樹脂としてシクロオレフィン共重合体樹脂を用いることにより、耐ストレス性および環境特性を向上させるとともに、少なくとも帯電制御剤として官能基を有する低分子量ポリマーを用いることにより、十分な帯電性を保持しつつ良好な低温定着性を発揮することでき、高温高湿や低温低湿といった環境下での多数枚の連続複写においても、十分な画像濃度が得られ、カブリ、ブレード融着、オフセットの発生等といった問題を生じることがない。さらに、この官能基を有する低分子量ポリマーは、本

発明のトナーの低温側の非オフセット温度を低下させるといった効果も奏する。

また、本発明において結着樹脂として使用されるシクロオレフィン共重合樹脂の製造においては、スチレン-アクリル系樹脂やポリエステル系樹脂の製造において使用される溶剤や内分泌攪乱物質（環境ホルモン物質）を使用しないことから、環境問題に対して優れたものである。さらに、本発明における官能基を有する低分子量ポリマーは、従来の帯電制御剤のような金属錯体を含む構造ではなく、クロム等の重金属を含有しないポリマー型の帯電制御剤であるため、本発明の静電荷像現像用トナーは環境問題に対して極めて優れたものである。

本発明における静電荷像現像用トナーは、必須構成材料として、結着樹脂であるシクロオレフィン共重合樹脂と、帯電制御剤である官能基を有する低分子量ポリマーと、着色剤を含有するが、その他に、低融点ワックスや必要に応じて添加されるその他の添加剤等を適宜添加することができ、これらの材料を所定の配合比で混合し、熔融混練、粉碎、分級といった工程を経てトナー粒子とし、次いで、このトナー粒子に外添剤を混合してトナー粒子の表面に外添剤を付着させることにより製造される。このようにして得られる本発明のトナーは非磁性一成分系現像剤として、またキャリアを用いることにより二成分系現像剤のトナーとして使用することができ、さらに、磁性粉を含有させて磁性一成分系磁性トナーとして使用することもできる。以下、これらの好適な材料について詳細に説明する。

シクロオレフィン共重合樹脂は、環状構造を有するポリオレフィン樹脂であって、例えばエチレン、プロピレン、ブチレン等の α -オレフィンと、シクロヘキセン、ノルボルネン、テトラシクロドデセン等の二重結合を持った脂環式化合物との共重合体であり、ランダム共重合体およびブロック共重合体のいずれであってもよい。これらの環状構造を有するポリオレフィン樹脂は、メタロセン系、チグラ系触媒を用いる公知の重合法によって得ることができる。例えば、特開平5-339327号公報、特開平5-9223号公報、特開平6-271628号公報等の開示された方法により合成することができる。

シクロオレフィン共重合樹脂における α -オレフィンとシクロオレフィンの共重合比は、両者の反応仕込モル比を適宜設定することによって所望のものが得られるように広範囲に変えることができ、具体的には、両者の合計に対して、シ

クロオレフィンとは2～98モル%、好ましくは2.5～50モル%、より好ましくは2.5～35モル%の範囲に設定される。例えば、 α -オレフィンとしてエチレン、シクロオレフィンとしてノルボルネンを反応させる場合、反応生成物であるシクロオレフィン共重合体樹脂のガラス転移点(T_g)は、これら両者の仕込み割合に大きく影響され、ノルボルネンの仕込み割合を増加させると、T_gも上昇する傾向にある。具体的には、ノルボルネンの仕込み割合を約60重量%にすると、T_gがほぼ60～70℃の範囲のものが得られる。

本発明において上記シクロオレフィン共重合体樹脂は、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー（以下、「GPC」と略称する。）により測定した分子量分布において、少なくとも2つ以上のピークを有するものであることが好ましい。このようなシクロオレフィン共重合体樹脂としては、低分子量フラクションと高分子量フラクションとの混合物であってもよく、または、合成に際して低分子量フラクションと高分子フラクションが、それぞれGPCによる分子量分布においてピークを有するように制御して作製されたものであってもよい。また、低分子量フラクションの数平均分子量（以下、「M_n」と略称する。）は7,500未満であり、高分子量フラクションのM_nは7,500以上であり、かつ、高分子量フラクションの割合が結着樹脂中、5重量%～50重量%であるのが好ましく、5重量%～30重量%であるのがより好ましい。高分子量フラクションの割合が50%よりも多くなると、均一混練性が極度に低下して、トナー性能に支障をきたし、また、低温定着において十分な定着強度を得ることができなくなる。一方、5重量%より小さくなると、十分な非オフセット温度幅が得られない。

なお、ここで「フラクション」とは、シクロオレフィン共重合体樹脂がM_nの異なる樹脂成分の混合物より構成される場合には、混合前の各樹脂成分を意味し、合成による単一のシクロオレフィン共重合体樹脂の場合には、GPC法により測定した分子量分布における2つのピーク間の最低部を境界として、それぞれのピークを有する部分の樹脂成分を意味する。

本発明においては、シクロオレフィン共重合体樹脂として、M_nが7,500未満の低分子量フラクションと、M_nが7,500以上の高分子量フラクションが、上記の割合で含有されるものが好ましく使用されるが、低分子量フラクショ

ンは、より好ましくは M_n 1, 000ないし7, 500未満、さらに好ましくは M_n 3, 000ないし7, 500未満の範囲のものであり、高分子量フラクションは、より好ましくは M_n 7, 500ないし1, 000, 000、さらに好ましくは50, 000ないし700, 000の範囲のものである。また、重量平均分子量（以下、「 M_w 」と略称する。）については、低分子量フラクションが M_w 15, 000未満、より好ましくは1, 000ないし15, 000未満、さらに好ましくは4, 000ないし15, 000未満の範囲であり、一方、高分子量フラクションは M_w 15, 000以上、より好ましくは100, 000ないし1, 500, 000の範囲にあるものが好適に使用される。

さらに、本発明におけるシクロオレフィン共重合体樹脂には、熔融空気酸化法または無水マレイン酸変性等によりカルボキシル基を導入してもよい。それにより、他の樹脂との相溶性、顔料の分散性を向上させることができる。また、水酸基、アミノ基を既知の方法により導入することによっても、同様の効果をあげることができる。さらに、シクロオレフィン共重合体樹脂に、ノルボルナジエン、シクロヘキサジエン、テトラシクロドデカジエン等のジエンモノマーとの共重合により、あるいはカルボキシル基を導入したシクロオレフィン共重合体樹脂に、亜鉛、銅、カルシウム等の金属の添加により架橋構造を導入することにより、定着性を向上させることも可能である。

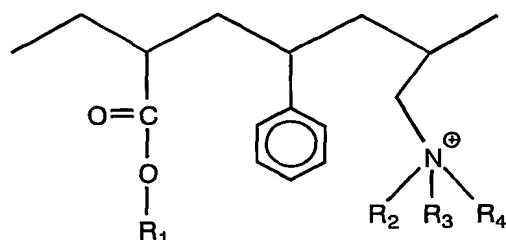
本発明において、結着樹脂には、上記のシクロオレフィン共重合体樹脂の他に、他の樹脂を併用してもよい。この場合、シクロオレフィン共重合体樹脂の結着樹脂における配合割合は、好ましくは20～100重量%、さらに好ましくは50～100重量%の範囲に設定される。シクロオレフィン共重合体樹脂が20重量%未満の場合は、多数枚の連続複写に際し、あらゆる環境下で十分な画像濃度を維持することができず、カブリやトナー飛散の問題が生じる傾向になる。

シクロオレフィン共重合体樹脂と併用することが可能な他の樹脂としては、ポリスチレン樹脂、ポリアクリル酸エステル樹脂、スチレンーアクリル酸エステル共重合体樹脂、スチレンーメタクリル酸エステル共重合体樹脂、ポリ塩化ビニル、ポリ酢酸ビニル、ポリ塩化ビニリデン、フェノール樹脂、エポキシ樹脂、ポリエステル樹脂等が挙げられ、特にトナーの定着性能を向上させる目的で、熔融開始

温度（軟化点）ができるだけ低いもの（例えば120～150℃）が好ましく、また、保存安定性を向上させるために、ガラス転移点が65℃以上の高いものが好ましい。

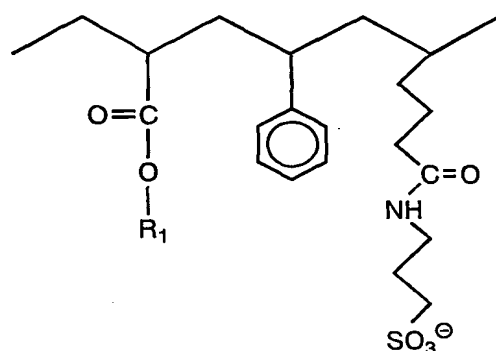
帯電制御剤は極性を付与するために添加されるものであるが、本発明のトナーにおいては、少なくとも帯電制御剤が官能基を有する低分子量ポリマーであることが必要であり、そのMnは1,000～10,000、好ましくは1,000～7,000、より好ましくは1,000～5,000である。Mnが1,000未満であると、現像剤としての貯蔵安定性が低下する。また、定着時にオフセットが発生しやすくなる。一方、Mnが10,000を超えると、結着樹脂との相溶性が悪化し、均一な分散が得られないため、カブリ、感光体汚染、定着不良等が発生するようになる。また、低温定着の効果も得られなくなる。このような低分子量ポリマーとしては、具体的には、例えば下記の化学式1に示すようなスチレンーアクリル主鎖に四級アンモニウム塩型官能基を付加した正帯電型のものや、例えば化学式2に示すようなスチレンーアクリル主鎖にスルホン酸型官能基を付加した負帯電型のもの等が挙げられる。このようなポリマー型の帯電制御剤は、従来のような金属錯体を含む構造ではないため、環境問題に対しても良好である。また、本発明のトナーにおいては、本発明の効果を妨げない範囲において、この官能基を有する低分子量ポリマーに一般公知の帯電制御剤を併用することもできる。さらに、本発明のトナーにおける低分子量ポリマーの添加量は結着樹脂100重量部に対して1～15重量部であることが好ましく、2～13重量部であることがより好ましい。低分子量ポリマーの配合量が1重量部未満では、必要とする帯電量が得られず、トナー粒子間に帯電量のバラツキが生じ、定着画像が不鮮明となり、また、感光体汚れが激しくなる等の欠点が生じやすい。一方、15重量部を超えると、耐環境性の低下、相溶性の低下等により帯電不良となり、カブリを発生させるようになる。

化学式 1



(なお、式中 R_1 はアルキル基、 $R_2 \sim R_4$ は水素原子またはアルキル基を示すものである。)

化学式 2



(なお、式中 R_1 はアルキル基を示すものである。)

着色剤としては、カーボンブラック、アニリンブルー、カルコオイルブルー、クロムイエロー、ウルトラマリンブルー、デュボンオイルレッド、キノリンイエロー、メチレンブルークロライド、フタロシアニンブルー、マラカイトグリーンオキサレート、ランプブラック、ローズベンガル等、公知のものが単独または混合されて用いられる。着色剤は、十分な濃度の可視像が形成されるのに十分な割合の含有量が必要であり、例えば、結着樹脂100重量部に対して1～20重量部の範囲で含有させればよい。

その他必要に応じて含有させる添加剤としては、磁性粉、ワックス等が挙げられる。

磁性粉としては、フェライト粉、マグネタイト粉、鉄粉等の微粒子が挙げられる。フェライト粉としては $MeO-Fe_2O_3$ の混合焼結体が本発明に使用される。この場合の MeO は、 Mn 、 Zn 、 Ni 、 Ba 、 Co 、 Cu 、 Li 、 Mg 、 Cr 、 Ca 、 V 等の酸化物を意味し、そのいずれか1種又は2種以上を用いるこ

とができる。また、マグネタイト粉としては $\text{FeO}-\text{Fe}_2\text{O}_3$ の混合焼結体が使用される。磁性粉は、粒径 $0.05 \sim 3 \mu\text{m}$ の範囲のものが好ましく、配合割合はトナー中70重量%以下が好ましい。

ワックスは、トナーの熔融開始温度を低下させて低温定着性を良好にする目的や離型剤として添加され、合成ワックス、石油系ワックス等が用いられる。合成ワックスとしては、ポリプロピレンワックス、フィッシュートロブシュワックス等が挙げられ、石油系のワックスとしては、パラフィンワックス、マイクロクリスタリンワックス、ペトロラタム等が挙げられる。また、その他のワックスとしては、カルナウバワックス、ライスワックス、キャンデリラワックス等の天然ワックスが挙げられる。さらに、必要に応じて、上記ワックスを併用してもよい。

本発明のトナーを構成するトナー粒子は、上記材料を所定の割合で配合して混合し、その混合物を、熔融混練、粉碎、分級等の工程を経て製造することができる。また、上記材料の原料物質を用いて重合法によりトナー粒子を作製してもよい。トナー粒子の体積平均粒径は、一般に $5 \sim 15 \mu\text{m}$ の範囲に設定される。

本発明のトナーにおいては、トナーの流動性、帯電性、クリーニング性および保存性等の制御のために、外添剤を付着させることが好ましい。外添剤としては、シリカ、アルミナ、タルク、クレー、炭酸カルシウム、炭酸マグネシウム、酸化チタン、磁性粉または各種の樹脂微粒子が用いられるが、本発明においては、特に、疎水性シリカが好ましい。また、必要に応じて、複数の種類を併用してもよい。これらの外添剤は、上記トナー粒子100重量部に対して後添加により0.3～3重量部程度の割合で添加される。また、外添剤による主成分粉体の表面処理は、タービン型攪拌機、ヘンシェルミキサー、スーパーミキサー等の一般的な攪拌機を使用して行うことができる。

発明を実施するための最良の形態

以下、実施例および比較例に基づき本発明を説明する。ただし、本発明はこれらに限定されるものではない。

1. 静電荷像現像用トナーの調製

<実施例 1>

・シクロオレフィン共重合体樹脂

エチレンーノルボルネン共重合体樹脂A（商品名：TOPAS COC、ティコナ社製、Mn：5,020、Mw：138,000、Mw/Mn：27.5、低分子量フラクションのMn：4,080、Mw：7,960、高分子量フラクションのMn：291,300、Mw：703,400、高分子量フラクション／低分子量フラクション：18.5／81.5） 100重量部

・帯電制御剤

低分子量ポリマー（商品名：FCA-1001-NS（アニオン性）、藤倉化成社製、Mn：3,730、Mw：7,970） 5重量部

・ポリプロピレンワックス（商品名：ビスコール550P、三洋化成工業社製） 3重量部

・カーボンブラック（商品名：MA-100、三菱化学社製） 7重量部

上記の配合比からなる原料をスーパーミキサーで混合し、二軸のエクストルーダーにて温度設定140℃にて熱熔融混練した後、ジェットミルにて粉碎し、その後、乾式気流分級機で分級して体積平均粒径が9 μ mのトナー粒子を得た。次いで、得られたトナー粒子に対して、疎水性シリカ（商品名：R-972、日本アエロジル社製）を付着量が0.5重量%になるように配合し、ヘンシェルミキサーにて周速40m/secで8分間混合して、実施例1の静電荷像現像用トナーを得た。

なお、上記シクロオレフィン共重合体樹脂および低分子量ポリマーのMnおよびMwは、GPCによって以下の条件で測定された値である。すなわち、カラム温度40℃においてテトラヒドロフラン（THF）を流速1ml/minで流し、標準物質としてはポリスチレンを使用し、然る後、測定値をポリスチレン換算値に変換した。

<実施例 2>

実施例1のシクロオレフィン共重合体樹脂を、エチレンーノルボルネン共重合体樹脂B（商品名：TOPAS COC、ティコナ社製、Mn：4,250、M

w : 96, 100、Mw/Mn : 22.6、低分子量フラクションのMn : 3, 630、Mw : 6,790、高分子量フラクションのMn : 309, 100、Mw : 683, 800、高分子量フラクション/低分子量フラクション : 12.5 / 87.5) に代えた以外は、実施例1と同様にして、実施例2の静電荷像現像用トナーを得た。なお、上記のシクロオレフィン共重合体樹脂のMnおよびMwは、実施例1と同様の条件においてGPCにより測定を行った値である。

<実施例3>

実施例1の低分子量ポリマーを10重量部に代えた以外は、実施例1と同様にして、実施例3の静電荷像現像用トナーを得た。

<実施例4>

実施例1の低分子量ポリマーを、藤倉化成社製の商品名：FCA201-PS（カチオン性、Mn : 1,560、Mw : 3,340）に代えた以外は、実施例1と同様にして、実施例4の静電荷像現像用トナーを得た。なお、上記の低分子量ポリマーのMnおよびMwは、実施例1と同様の条件においてGPCにより測定を行った値である。

<実施例5>

実施例4の低分子量ポリマーを10重量部に代えた以外は、実施例4と同様にして、実施例5の静電荷像現像用トナーを得た。

<比較例1>

結着樹脂として、実施例1のシクロオレフィン共重合体樹脂Aを、ポリエステル樹脂（商品名：FC-316、三菱レイヨン社製）に代えた以外は、実施例1と同様にして、比較例1の静電荷像現像用トナーを得た。

<比較例2>

結着樹脂として、実施例1のシクロオレフィン共重合体樹脂Aを、スチレンアクリル酸エステル共重合体樹脂（商品名：CPR-100、三井化学社製）に代えた以外は、実施例1と同様にして、比較例2の静電荷像現像用トナーを得た。

<比較例3>

実施例1の帯電制御剤を、保土谷化学工業社製の商品名：T-77に代えた以外は、実施例1と同様にして、比較例3の静電荷像現像用トナーを得た。なお、

この帯電制御剤は鉄系錯塩であり、低分子量ポリマーではない。

<比較例 4>

実施例 1 の帯電制御剤を、保土谷化学工業社製の商品名：TN-105 に代えた以外は、実施例 1 と同様にして、比較例 4 の静電荷像現像用トナーを得た。なお、この帯電制御剤はモリブデン系錯塩であり、低分子量ポリマーではない。

<比較例 5>

実施例 1 の帯電制御剤を、オリエント化学工業社製の商品名：ボントロン N-04 に代えた以外は、実施例 1 と同様にして、比較例 5 の静電荷像現像用トナーを得た。なお、この帯電制御剤は樹脂酸変性アジン化合物であり、低分子量ポリマーではない。

<比較例 6>

結着樹脂として、実施例 4 のシクロオレフィン共重合体樹脂を、ポリエステル樹脂（商品名：FC-316、三菱レイヨン社製）に代えた以外は、実施例 4 と同様にして、比較例 6 の静電荷像現像用トナーを得た。

<比較例 7>

結着樹脂として、実施例 4 のシクロオレフィン共重合体樹脂を、スチレンアクリル酸エステル共重合体樹脂（商品名：CPR-100、三井化学社製）に代えた以外は、実施例 4 と同様にして、比較例 7 の静電荷像現像用トナーを得た。

2. 特性評価

実施例 1～3 および比較例 1～4 は、負帯電性トナーを用いる非磁性一成分現像方式の市販のプリンターに入れ、また、実施例 4～5 および比較例 5～7 は、正帯電性トナーを用いる非磁性一成分現像方式の市販のプリンターに入れ、それぞれ、使用により減少する上記トナーを補給しながら、黒色比率が 6% の A4 原稿を A4 転写紙に 10,000 枚まで連続複写した。それらの複写を、常温常湿（温度 20℃ 58% RH）、高温高湿（32℃ 85% RH）、低温低湿（10℃ 20% RH）の各環境下で実施し、常温常湿下の初期と各環境条件下の 10,000 枚目の画像濃度および非画像部のカブリを測定し、さらに、その際におけるブレード融着の有無について観察した。これらの評価結果を表 1 に示す。

表 1

	初期		常温常湿 10,000 枚目		高温高湿 10,000 枚目		低温低湿 10,000 枚目		融着	低温側 非オフセット 温度(℃)
	画像濃度	カブリ	画像濃度	カブリ	画像濃度	カブリ	画像濃度	カブリ		
実施例 1	1.41	0.83	1.39	0.65	1.39	0.51	1.40	0.62	○	140
実施例 2	1.43	0.52	1.40	0.65	1.38	0.47	1.42	0.59	○	135
実施例 3	1.40	0.60	1.38	0.48	1.40	0.44	1.41	0.67	○	130
実施例 4	1.35	0.53	1.38	0.62	1.34	0.39	1.36	0.48	○	135
実施例 5	1.34	0.50	1.35	0.53	1.36	0.50	1.37	0.55	○	125
比較例 1	1.43	0.53	1.38	0.62	1.29	0.24	1.48	1.56	○	160
比較例 2	1.42	0.80	1.40*	0.80*	1.38*	0.61*	1.40*	0.55*	×	155
比較例 3	1.41	0.35	1.40	0.45	1.39	0.55	1.41	0.70	○	150
比較例 4	1.40	0.62	1.41	0.68	1.38	0.53	1.41	0.65	○	150
比較例 5	1.35	0.62	1.36	0.59	1.35	0.39	1.37	0.62	○	150
比較例 6	1.36	0.55	1.36	0.49	1.33	0.39	1.44	1.42	○	155
比較例 7	1.34	0.49	1.32*	0.58*	1.38*	0.58*	1.31*	0.49*	×	155

画像濃度はベタ画像を反射濃度計（商品名：R D - 9 1 4、マクベス社製）により測定し、カブリは測色色差計（商品名：Z E 2 0 0 0、日本電色工業社製）により測定した。また、ブレード融着の発生の有無は目視により転写画像を観察し、ブレード融着によるスジの有無を確認した。なお、このブレード融着が発生したトナーについては、表 1 における画像濃度およびカブリの測定値の後に * を付した。

また、市販の複写機（商品名：S F - 2 0 3 5、シャープ社製）の定着部のみを取り出して、スピードおよび温度を変更できる外部定着機を作製した。そして、この外部定着機を用いて、プロセススピード 9 0 mm / s e c における各実施例および比較例の静電荷像現像用トナーの低温側の非オフセット温度を測定した。これらの評価結果を表 1 に示す。

表 1 に示す結果から明らかなように、シクロオレフィン共重合体樹脂と官能基を有する低分子量ポリマーとを併せ持った実施例 1 ～ 5 の静電荷像現像用トナーでは、初期および各環境下での 1 0 , 0 0 0 枚目の画像濃度およびカブリが実用上問題ない範囲であり、さらに、ブレード融着も全く発生しなかった。また、低温側の非オフセット温度については、特に実施例 5 において大幅に低減することができた。これに対し、シクロオレフィン共重合体樹脂に代えてポリエステル樹脂を用いた比較例 1 および 6 では、高温高湿環境下で画像濃度の低下が見られ、

低温低湿環境下でカブリの発生が著しく、さらに、低温側の非オフセット温度もかなり高いものであった。また、シクロオレフィン共重合体樹脂に代えてスチレンアクリル酸エステル共重合体樹脂を用いた比較例 2 および 7 では、いずれの環境下においてもブレード融着が発生し、低温側の非オフセット温度も高い値であった。さらに、本発明に規定する帯電制御剤を用いていない比較例 3～5 では、各環境下における画像濃度およびカブリは良好なものの、低温側の非オフセット温度は高いままであった。

請 求 の 範 囲

1. 少なくとも結着樹脂と、着色剤と、帯電制御剤を含有する静電荷像現像用トナーにおいて、少なくとも前記帯電制御剤が官能基を有する低分子量ポリマーであり、少なくとも前記結着樹脂がシクロオレフィン共重合体樹脂であることを特徴とする静電荷像現像用トナー。
2. 前記官能基を有する低分子量ポリマーは、数平均分子量が1,000～10,000であることを特徴とする請求項1に記載の静電荷像現像用トナー。
3. 前記官能基を有する低分子量ポリマーは、官能基がスルホン酸型または四級アンモニウム塩型であることを特徴とする請求項1または2に記載の静電荷像現像用トナー。
4. 前記官能基を有する低分子量ポリマーは、配合量が結着樹脂100重量部に対して1～15重量部であることを特徴とする請求項1～3のいずれかに記載の静電荷像現像用トナー。
5. 前記シクロオレフィン共重合体樹脂は、GPCにより測定した分子量分布において、少なくとも2つ以上のピークを有することを特徴とする請求項1～4のいずれかに記載の静電荷像現像用トナー。
6. 前記シクロオレフィン共重合体樹脂は、数平均分子量7,500以上の樹脂が結着樹脂中に5～50重量%含有されていることを特徴とする請求項1～5のいずれかに記載の静電荷像現像用トナー。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP03/04558

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
Int.Cl⁷ G03G9/087

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
Int.Cl⁷ G03G9/087Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched
Jitsuyo Shinan Koho 1922-1996 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2003
Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2003 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2003

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y	JP 2000-275905 A (Nippon Zeon Co., Ltd.), 06 October, 2000 (06.10.00), Full text (Family: none)	1-4, 6 5
Y	JP 2001-272816 A (Mitsui Chemicals, Inc.), 05 October, 2001 (05.10.01), Full text (Family: none)	1-6
Y	JP 11-305489 A (Ricoh Co., Ltd.), 05 November, 1999 (05.11.99), Full text (Family: none)	1-6

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
16 July, 2003 (16.07.03)Date of mailing of the international search report
29 July, 2003 (29.07.03)Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁷ G03G 9/087

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁷ G03G 9/087

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1922-1996年
日本国公開実用新案公報	1971-2003年
日本国実用新案登録公報	1996-2003年
日本国登録実用新案公報	1994-2003年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X Y	J P 2000-275905 A (日本ゼオン株式会社) 200 0.10.06, 全文 (ファミリーなし)	1-4, 6 5
Y	J P 2001-272816 A (三井化学株式会社) 200 1.10.05, 全文 (ファミリーなし)	1-6
Y	J P 11-305489 A (株式会社リコー) 1999. 1 1.05, 全文 (ファミリーなし)	1-6

☐ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)

「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

16.07.03

国際調査報告の発送日

29.07.03

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/J P)

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

浅野 美奈



2H 9312

電話番号 03-3581-1101 内線 3231